

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/14429 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 4/645,
10/00

[DE/DE]; Hanns-Fay-Strasse 4, 67227 Frankenthal (DE).
FISCHER, David [DE/DE]; Am Petzenberg 2, 67725
Breunigweiler (DE). STRICKER, Florian [DE/DE];
Schröderstrasse 34, 69120 Heidelberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07886

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. August 2000 (12.08.2000)

(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, 67056
Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 40 151.9 24. August 1999 (24.08.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TARGOR GMBH [DE/DE]; 55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SÜLING, Carsten
[DE/DE]; Albrecht-Dürer-Ring 20c, 67227 Franken-
thal (DE). SUHM, Jürgen [DE/DE]; Friesenstrasse 16,
67063 Ludwigshafen (DE). WULFF-DÖRING, Joachim

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUPPORTED CATALYST SYSTEMS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND METHOD FOR PRO-
DUCING POLY-1 ALKENES WITH BIMODAL OR MULTIMODAL MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION

(54) Bezeichnung: GETRAGERTE KATALYSATORSYSTEME UND POLY-1-ALKENEN MIT BIMODALER ODER MULTI-
MODALER MOLEKULARMASSVERTEILUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to supported catalyst systems that contain A) inorganic or organic carrier particles with an average particle diameter in the range of from 1 to 1000 µm, B) at least two metallocene complexes, and C) at least one metal compound of the general formula (II) $M^3(R^{13})_r(R^{14})_s(R^{15})_t(R^{16})_u$, wherein M^3 represents an alkali metal or alkaline earth metal or a metal of main group III or IV of the periodic system, R^{13} is hydrogen, C_1 - C_{10} alkyl, C_6 - C_{15} aryl, alkylaryl or arylalkyl with 1 to 10 C atoms each in the alkyl group and 6 to 20 C atoms in the aryl group, R^{14} to R^{16} represent hydrogen, halogen, C_1 - C_{10} alkyl, C_6 - C_{15} aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxy or dialkylamino with 1 to 10 C atoms each in the alkyl group and 6 to 20 C atoms in the aryl group, r is an integer of 1 to 4, and s, t and u are integers from 0 to 3, the sum $r+s+t+u$ corresponding to the valence of M^3 , and with only one metallocene complex each being applied on the individual carrier particles.

(57) Zusammenfassung: Geträgerte Katalysatorsysteme, enthaltend A) anorganische oder organische Trägerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 1000 µm, B) mindestens zwei Metallocenkomplexe, und C) mindestens eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (II) $M^3(R^{13})_r(R^{14})_s(R^{15})_t(R^{16})_u$, in der M^3 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, R^{13} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, R^{14} bis R^{16} Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxy oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, r eine ganze Zahl von 1 bis 4 und s, t und u ganze Zahlen von 0 bis 3 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t+u$ der Wertigkeit von M^3 entspricht, wobei auf die einzelnen Trägerteilchen jeweils nur ein Metallocenkomplex aufgebracht ist.

WO 01/14429 A1

**GETRAGERTE KATALYSATORSYSTEME UND POLY-1-ALKENEN MIT BIMODALER ODER
MULTIMODALER MOLEKULARMASSMVERTEILUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft geträgerte Katalysatorsysteme, deren Herstellung und Verfahren zur Herstellung von Poly-1-alkenen mit bi-
10 modaler oder multimodaler Molekularmassenverteilung, insbesondere solche Katalysatorsysteme auf Metallocen-Basis, welche mindestens zwei verschiedene Metallocene enthalten.

Bimodal verteiltes Polypropylen ist als Werkstoff von großem In-
15 teresse. Insbesondere für Folien auf dem Verpackungssektor wird dieses Produkt nachgefragt.

Mit Metallocenkatalysatoren lassen sich maßgeschneiderte Polymere herstellen, die sich aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen
20 und optischen Eigenschaften für Folien eignen sollten. Da Metallocene single-site-Katalysatoren sind, liefert ein Metallocenkatalysator aber ein eng verteiltes Polymer, dessen Eigenschaften für Folien noch optimierungsbedürftig sind. Insbesondere die Verarbeitbarkeit der entstehenden Folienprodukte ist noch verbesserungsbedürftig.
25

Für die Herstellung von Polypropylen mit bimodaler Molekularmassenverteilung sind mehrere Methoden bekannt, die aber in technischen Verfahren Nachteile haben.

30

Die Möglichkeit, zwei Metallocene, die Polypropylen mit zwei verschiedenen Molekulargewichtsverteilungen und/oder Schmelzpunkten erzeugen, auf einem gemeinsamen Träger zu fixieren (Coträgerung) und einen derartigen Katalysator einzusetzen, ist in der Litera-
35 tur beschrieben, hat aber technische Nachteile. So verhalten sich Metallocene oft recht unterschiedlich, was ihre Aktivierung und ihre Löslichkeitseigenschaften betrifft. Eine Coträgerung führt dann entweder zu größeren Metallocen-Verlusten oder aber zu nicht optimal aktivierten Katalysatoren.

40

In der WO 97/02294 ist die Coträgerung von Metallocenen beschrieben. Hierbei wird eine Metallocen/MAO-Lösung auf einem PE-Ziegler-Katalysator geträgert. Nachteilig ist allerdings, dass diese Vorgehensweise auf Polyethylen beschränkt ist. Auf diese Weise
45 lassen sich keine Polypropylenfolien herstellen, denn für die Propylen-Ziegler-Katalysatoren ist ein Stereomodifizier wie bei-

spielsweise ein Silan notwendig. Silane sind aber Katalysator-
gifte für Metallocenkatalysatoren.

Eine Coträgerung von einem isospezifischen mit einem syndiospezi-
5 fischen Komplex auf demselben Träger ist in der EP-A-0 870 779
beschrieben. Dieser Katalysator ermöglicht die Synthese von Reak-
torblends aus i-PP und s-PP. Nachteilig an diesem Verfahren ist,
dass die hergestellten Katalysatoren in ihren katalytischen Eigen-
schaften festgelegt sind. Es ist nur eine Art der Aktivierung der
10 Komplexe möglich, d.h. es müssen beispielsweise entweder beide
Katalysatoren mit MAO oder beide Katalysatoren mit Borat akti-
viert werden.

Die Polymerisation mit einer Mischung von zwei ungeträgerten Me-
15 tallocenen wird in der EP-A-0 645 401 beschrieben. Es werden bi-
modal verteilte Polymere erhalten. Diese Katalysatoren sind nicht
in Gasphasen- oder Massenpolymerisationsanlagen verwendbar, weil
die Produktmorphologie unbefriedigend ist. Außerdem ist nur eine
Aktivierung der Komplexe möglich, d.h. es müssen beispielsweise
20 entweder beide Katalysatoren mit MAO oder beide Katalysatoren mit
Borat aktiviert werden.

Die Coträgerung eines "Constrained Geometry Catalyst" mit einem
Metallocen ist in der EP-A-0 766 702 beschrieben. Derartige
25 Mischkatalysatoren mit unterschiedlichen Metallocenen (oder ande-
ren Cyclopentadienyl-Verbindungen) setzen allerdings voraus, dass
die Art der Aktivierung die gleiche ist. Die Herstellung eines
Mischkatalysators aus [Metallocen 1/MAO] und [Metallocen 2/Borat]
durch Coträgerung ist nicht möglich.

30 Eine weitere Möglichkeit ist die kovalente Verknüpfung mehrerer
Metallocene, wie sie in der EP-A-0 723 971 beschrieben ist. Vor-
teilhaft an diesem Verfahren ist, dass die verschiedenen Liganden
und Metallocene gleich im richtigen Verhältnis zueinander synthe-
35 tisiert werden können. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass
in diesem Falle auch ein beträchtlicher Anteil der unerwünschten
meso-Komponenten gebildet wird, die entweder gar nicht polyme-
risationsaktiv sind oder aber niedermolekulare oder ataktische
Anteile an Polypropylen liefern. Das auf diese Weise erhaltene
40 Polypropylen weist hohe xylol-lösliche Anteile auf. Derartige Fo-
lien sind für Lebensmittelanwendungen ungeeignet. Außerdem müssen
auch in diesem Fall alle Metallocene gleich aktiviert werden.

Eine weitere Methode zur Herstellung von Polypropylen mit bimoda-
45 ler Molekularmassenverteilung ist in der WO 98/29464 beschrieben.
Hierbei wird mit einem Katalysator bei zwei verschiedenen Tempe-

raturen polymerisiert, wozu aber eine Reaktorkaskade mit mehreren Dosiereinrichtungen benötigt wird.

Eine Störung an einer Dosiereinrichtung würde den gesamten Prozess stören, so dass es zu Produktionsausfällen käme. Außerdem sind die Investitionen für Reaktorkaskaden sehr hoch.

Ein etwas einfacheres Verfahren wird in der EP-A-0 881 237 vorgeschlagen. Ein Metallocen wird mit MAO auf Kieselgel geträgert und in einer Kaskade aus Schlaufe und Rührkessel bei verschiedenen Temperaturen polymerisiert. Auch hierfür ist eine teure Kaskade notwendig.

In der EP-A 0 588 208 werden Extruderblends beschrieben, die eine bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Zusätzliche Extrudierschritte sind aber stets teuer. Außerdem erfolgt bei Extrusionen stets ein Abbau der Polymerketten, was einen Verlust der vorteilhaften mechanischen Eigenschaften mit sich bringen kann. Schließlich sind insbesondere hochmolekulare Polymere schlecht im Extruder miteinander mischbar. Auch wird die Polymerisation mit zwei verschiedenen Metallocenen in homogener Phase beschrieben. Dieses Verfahren ist aber technisch nicht gangbar, weil für technisch interessante Polymerisationsverfahren keine ungeträgerten Katalysatoren einsetzbar sind. Es würde andernfalls zur Bildung von Belägen und Brocken kommen, so dass eine Abschaltung der Anlage notwendig werden könnte.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ein solches Katalysatorsystem verwendendes Verfahren zur Herstellung von Poly-1-alkenen, insbesondere von Polypropylen, mit bimodaler oder polymodaler Molekülmassenverteilung bereitzustellen, das diese Nachteile nicht aufweist.

Demgemäß wurden geträgerte Katalysatorsysteme gefunden, welche

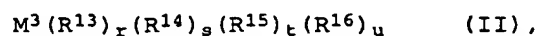
A) anorganische oder organische Trägerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 1000 µm,

B) mindestens zwei Metallocenkomplexe

und

C) mindestens eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (II),

45



in der

- 5 M^3 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,
- R^{13} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkyl-aryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- 10 R^{14} bis R^{16} Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxy oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- 15 r eine ganze Zahl von 1 bis 4
- und
- s, t und u ganze Zahlen von 0 bis 3 bedeuten, wobei die Summe
- 20 $r+s+t+u$ der Wertigkeit von M^3 entspricht,
- enthalten, wobei auf die einzelnen Trägerteilchen jeweils nur ein Metallocenkomplex aufgebracht ist.

- 25 Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieser geträgerten Katalysatorsysteme, bei dem mindestens zwei geträgerte Metallocenkatalysatoren getrennt, durch Trägerung jeweils eines Metallocens auf einem Trägermaterial, hergestellt und anschließend gemischt werden.

- 30 Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Poly-1-alkenen, insbesondere Polypropylen, mit bimodaler oder multimodaler Molekulargewichtsverteilung, bei dem Propylen und/oder von Propylen verschiedene 1-Alkene in der Gasphase, in
- 35 Suspension oder Masse in Gegenwart dieses geträgerten Katalysatorsystems polymerisiert werden.

- Die anorganischen oder organischen Trägerteilchen A) haben einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 1000 μm , vor-
- 40 zugsweise 10 bis 100 μm und besonders bevorzugt von 30 bis 75 μm .

- Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel $SiO_2 \cdot a Al_2O_3$, worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; dies sind
- 45 also Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. SYLOPOL^R 332 der Fa. Grace.

Die Siliziumdioxide und Aluminiumoxide haben vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 150 bis 600 m²/g, gemessen gemäß der BET-Methode, einen mittleren Porenradius im Bereich von 1 bis 100 nm, gemessen mit der Quecksilberintrusionsmethode, ein Porenvolumen im Bereich von 0,3 bis 2,0 cm³/g, gemessen gemäß der Wasserintrusionsmethode, sowie eine Schüttdichte im Bereich von 0,15 bis 0,5 g/ml.

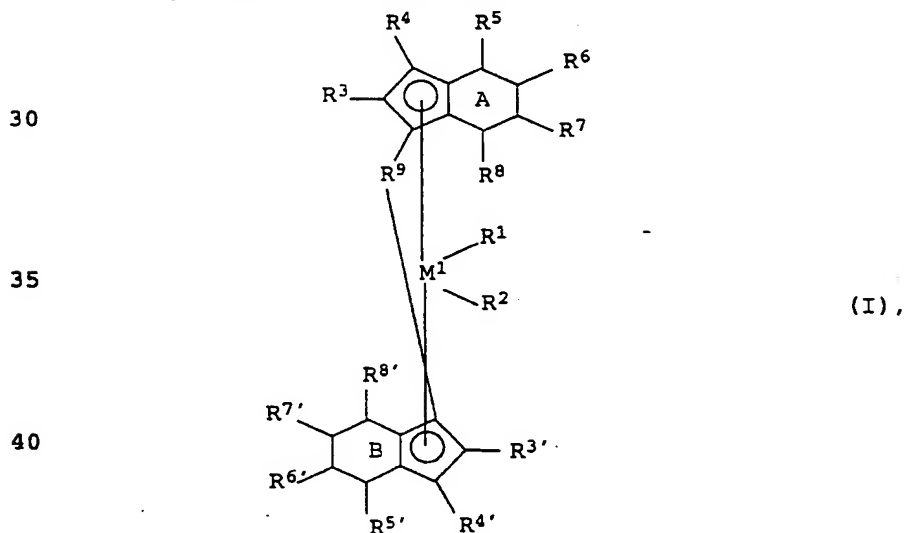
Andere anorganische Verbindungen wie Al₂O₃ oder MgCl₂ oder diese Verbindungen enthaltende Mischungen können ebenfalls als Trägermaterialien eingesetzt werden.

Als Metallocenkomplex B) kann erfindungsgemäß grundsätzlich jedes katalytisch aktive Metallocen dienen. Das Metallocen kann sowohl verbrückt als auch unverbrückt sein und gleiche oder verschiedene Liganden aufweisen. Bevorzugt sind Metallocene von Metallen der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente, wie Titan, Zirkonium oder Hafnium.

Gut geeignete Metallocenkomplexe B) sind solche, die beispielsweise in DE-A 196 06 167, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben sind, wobei besonders auf die Offenbarung auf Seite 3, Zeile 28 bis Seite 6, Zeile 48 der DE-A 196 06 167 hingewiesen wird.

25

Bevorzugte Metallocenkomponenten B) sind solche der Formel (I),



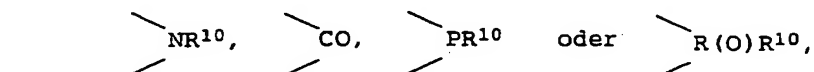
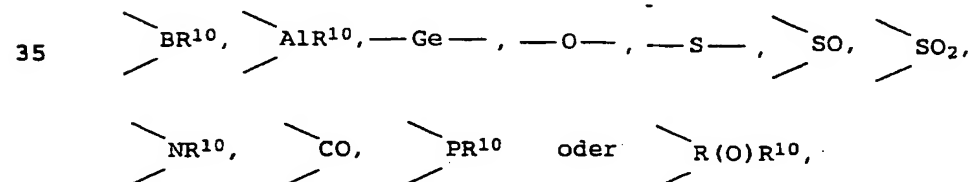
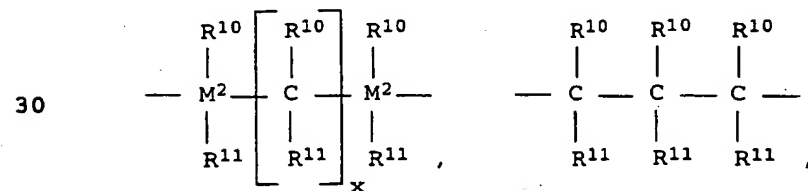
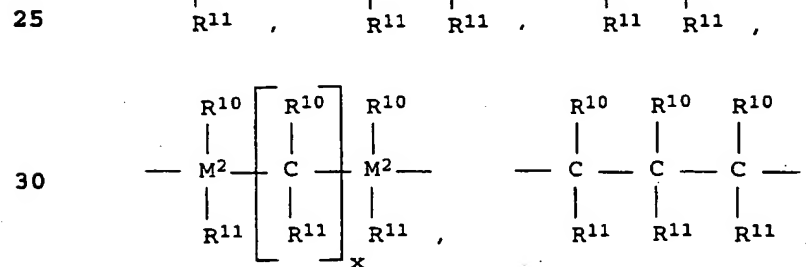
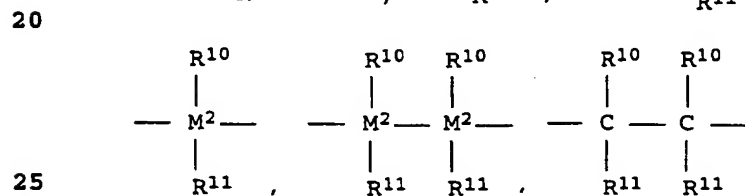
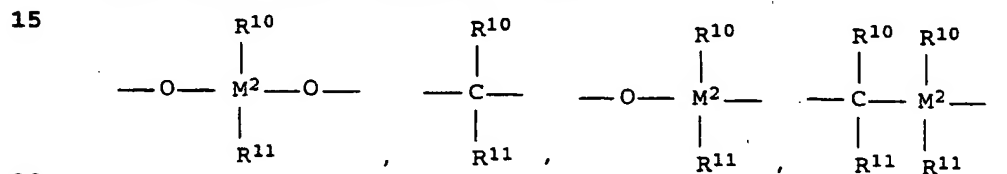
worin

45

M¹ ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR^{12}_2 -Gruppe, wobei R^{12} eine C_1 - bis C_2 -Alkylgruppe oder C_6 - bis C_{14} -Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

R^3 bis R^8 und $R^{3'}$ bis $R^{8'}$ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom eine C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffgruppe, die linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, bedeuten, oder benachbarte Reste R^4 bis R^8 und/oder $R^{4'}$ bis $R^{8'}$ mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, R^9 eine Verbrückung bedeutet, bevorzugt



bedeutet,
wobei

45 R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe ist wie eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkyl-, eine C_1 - C_{10} -Alkoxy-,

eine C₆-C₁₄-Aryl-, eine C₆-C₁₀-Fluoraryl-, eine C₆-C₁₀-Aryloxy-, eine C₂-C₁₀-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Aralkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder eine C₈-C₁₀-Arylalkenylgruppe oder R¹⁰ und R¹¹ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und x eine ganze Zahl von Null bis 18 ist,

M² Silizium, Germanium oder Zinn ist, und die Ringe A und B gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt sind.

10

R⁹ kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

In Formel (I) gilt besonders bevorzugt, daß

15 M¹ Zirkonium oder Hafnium ist,

R¹ und R² gleich sind und für Methyl oder Chlor, insbesondere Chlor, stehen und R⁹ = M²R¹⁰R¹¹ ist, worin M² Silizium oder Germanium ist und R¹⁰ sowie R¹¹ eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe, wie

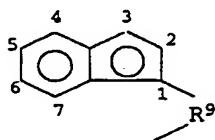
20 C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl ist.

Die Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylliganden der Metallocene der Formel I sind bevorzugt in 2-, 2,4-, 4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- und 2,4,5,6,7-Stellung, insbesondere in 2,4-Stellung,

25 substituiert. Bevorzugte Substituenten sind eine C₁-C₄-Alkylgruppe wie z.B. Methyl, Ethyl oder Isopropyl oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe wie Phenyl, Naphthyl oder Mesityl. Die 2-Stellung ist bevorzugt durch eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie z.B. Methyl oder Ethyl substituiert. Bei Substitution in 2,4-Stellung sind R⁵ und R^{5'} bevorzugt
30 gleich oder verschieden und bedeuten eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe.

Für den Substitutionsort gilt dabei die folgende Nomenklatur:

35



40

Von besonderer Bedeutung sind weiterhin Metallocene der Formel (I), bei denen die Substituenten in 4- und 5-Stellung der Indenylreste (R⁵ und R⁶ sowie R^{5'} und R^{6'}) zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, bevorzugt einen Sechsring. Dieses kondensierte Ringsystem kann ebenfalls durch Reste

in der Bedeutung von R^3 - R^8 substituiert sein. Beispielhaft für solche Verbindungen (I) ist Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid zu nennen.

- 5 Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), die in 4-Stellung eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe und in 2-Stellung eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe tragen. Beispielhaft für solche Verbindungen der Formel I ist Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid.

10

Beispiele für die Metallocenkomplexe B) des erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsystems sind:

- Dimethylsilandiylbis(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkonium-
15 dichlorid
Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkonium-
dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)indenyl)zirkonium-
dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkonium-
dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-a-acenaphth-indenyl)zirkonium-
30 dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkonium-
dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkonium-
dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkonium-
40 dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkonium-
45 dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkonium-
dichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenanthrylinden) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenanthrylindenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl) - zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl) - zirkoniumdichlorid
- 10 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl) - zirkoniumdichlorid
- 15 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-a-acenaphth-indenyl) - zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenanthrylindenyl) - zirkoniumdichlorid
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-ethyl-4-phenanthrylindenyl) - zirkoniumdichlorid
- 25 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Bis(butylcyclopentadienyl) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$
 Bis(methylindenyl) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) - $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$
- 40 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl) - $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl) - $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl) - $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl) - $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$
- 45 $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) - $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$

- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) -
 $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl) -
 $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
- 5 Dimethylsilandiylbis(indenyl) - $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
 Dimethylsilandiyl(tert.-Butylamino)(tetramethylcyclopentadienyl) -
 zirkoniumdichlorid
 [Tris(pentafluorophenyl)(cyclopentadienyliden)borato](cyclopenta-
 dienyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dienylzirkonium
- 10 Dimethylsilandiyl-[tris(pentafluorophenyl)(2-methyl-4-phenylinde-
 nyliden)borato](2-methyl-4-phenylindenyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-
 buta-1,3-dienylzirkonium
 Dimethylsilandiyl-[tris(trifluoromethyl)(2-methylbenzindenyl-
 iden)borato](2-methylbenzindenyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-
- 15 dienylzirkonium
 Dimethylsilandiyl-[tris(pentafluorophethyl)(2-methyl-indenyl-
 iden)borato](2-methyl-indenyl)-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-die-
 nylzirkonium
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdimethyl
- 20 Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdi-
 methyl
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdi-
 methyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdi-
- 30 methyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-a-acenaphth-indenyl)zirkoniumdi-
 methyl
 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkonium-
- 40 dimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkonium-
 dimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 45 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdi-
 methyl

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-*t*-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenanthrylindenyl)zirkoniumdi-
 methyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenanthrylindenyl)zirkoniumdi-
 5 methyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdi-
 methyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-inde-
 nyl)zirkoniumdimethyl
 10 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-inde-
 nyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkonium-
 dimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-
 15 indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-
 indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-*a*-acenaphth-
 indenyl)zirkoniumdimethyl
 20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkonium-
 dimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenanthrylindenyl)-
 zirkoniumdimethyl
 25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-ethyl-4-phenanthrylindenyl)-
 zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdi-
 30 methyl
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 35 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Besonders bevorzugt sind:

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkonium-
 dichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-*a*-acenaphth-indenyl)zirkonium-
 dichlorid
 45 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkonium-
 dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenanthryl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenanthryl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenanthryl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 10 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-ethyl-4-phenanthryl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind z.B. in Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67 und den dort zitierten Dokumenten beschrieben.

15

Von den Metallverbindungen C) der allgemeinen Formel (II) sind diejenigen bevorzugt, bei denen M^3 für ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems steht, insbesondere für Aluminium, R^{13} für C_1 - bis C_{10} -Alkyl und R^{14} bis R^{16} für C_1 - bis C_{10} -Alkyl. Für den
20 besonders bevorzugten Fall, daß M^3 für Aluminium steht, ist u Null und die Reste R^{14} bis R^{16} weisen insbesondere die gleiche Bedeutung auf, vorzugsweise Methyl, Ethyl, iso-Butyl oder Hexyl, bevorzugt iso-Butyl.

- 25 Es ist vorteilhaft, vor der Trägerung mit Metallocenkomplexen das Trägermaterial thermisch vorzubehandeln. Dazu kann es 0,5 bis 24 Stunden bei Temperaturen von 100 bis 800°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 110 bis 300°C, getrocknet werden. Als anzuwendende Drücke haben sich 0,1 bis 500 mbar, bevorzugt 10 bis 100 mbar als
30 geeignet erwiesen.

Vorzugsweise wird die Metallverbindung der allgemeinen Formel (II) vor der Umsetzung mit dem Metallocenkomplex B) als Lösung zu einer Suspension des Trägers gegeben. Als Lösungs- bzw.

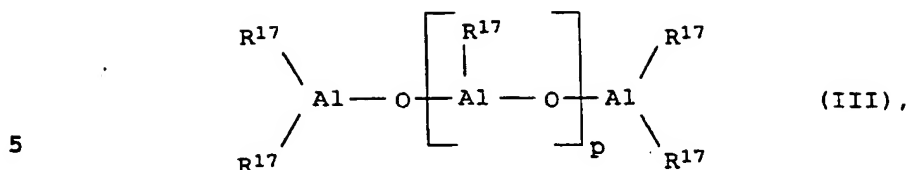
- 35 Suspensionsmittel sind insbesondere Kohlenwasserstoffe wie Heptan geeignet. Die Menge an Metallverbindung (II) kann in weiten Grenzen variieren, die Mindestmenge richtet sich nach der Anzahl der Hydroxygruppen des Trägers. Die Temperaturen, Reaktionszeiten und Drücke sind unkritisch, bevorzugt sind Temperaturen von 0 bis 80°C
40 und Reaktionszeiten von 0,1 bis 48 Stunden.

Es hat sich als geeignet erwiesen, nach dieser Trägervorbehandlung die überschüssige Metallverbindung (II) durch Auswaschen, beispielsweise mit Kohlenwasserstoffen wie Pentan oder Hexan, zu
45 entfernen und den Träger zu trocknen.

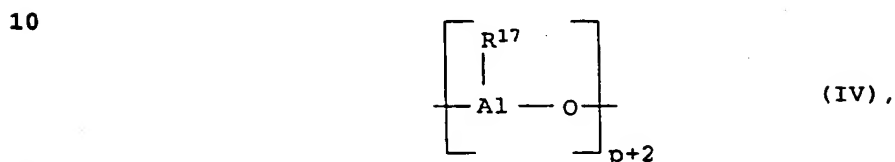
Dieses Material wird nun in einer weiteren Stufe vorzugsweise mit einem Metallocenkomplex in seiner Metallocendihalogenid-Form und einer metalloceniumionenbildenden Verbindung umgesetzt.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der geträgerten Katalysatorsysteme werden mindestens zwei geträgerte Metallocenkatalysatoren getrennt, durch Trägerung jeweils eines Metallocens, bevorzugt der Formel (I), auf einem Trägermaterial, hergestellt und dann miteinander gemischt.
- 10 In den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen befinden sich auf einem Trägerteilchen jeweils nur Moleküle eines bestimmten Metallocenkomplexes. Den Metallocenkomplexen ist vorzugsweise eine metalloceniumionenbildende Verbindung beigelegt.
- 15 Auf welche Weise die erfindungsgemäßen geträgerten Metallocen-Katalysatoren aktiviert werden, ist unerheblich. So kann der eine Katalysator ein Borat-aktivierter Metallocenkatalysator und der andere ein MAO-aktivierter Metallocenkatalysator sein; aber es
- 20 können auch Mischungen zweier MAO-Katalysatoren oder zweier Borat-Katalysatoren verwendet werden. Auch können unterschiedliche Mischungsverhältnisse der verschiedenen Katalysatoren eingestellt werden.
- 25 Ob die Mischung der geträgerten Metallocen-Katalysatoren unmittelbar vor der Dosiereinrichtung erfolgt oder bereits in einem großen Mischgefäß Wochen vor der Polymerisation, ist unerheblich. Auch die simultane Dosierung zweier geträgerter Katalysatoren in denselben Reaktor für die Olefinpolymerisation ist möglich. In
- 30 allen diesen Fällen wird ein Poly-1-alken, insbesondere Polypropylen, mit bimodaler oder multimodaler Molekulargewichtsverteilung erhalten, das sich insbesondere zur Herstellung von Folien eignet.
- 35 Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind insbesondere starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen, ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation sowie Aluminoxane.
- 40 Geeignete Aluminoxane entsprechen der Formel (III),

45



für den linearen Typ und/oder der Formel (IV),



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln (III) und (IV) R^{17} eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe bedeutet und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist. Besonders bevorzugt ist Methylaluminoxan (MAO).

20

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (V),



25

bevorzugt, in der

M^4 ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

30

X^1 , X^2 und X^3

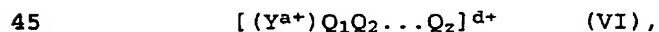
für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

35

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (V), in der X^1 , X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

40

Als ionische Verbindungen mit lewis-sauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VI),



geeignet, in denen

- Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,
- 5 Q₁ bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C₁- bis C₂₈-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C₁- bis 10 C₁₀-Cycloalkyl, welches mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁- bis C₂₈-Alkoxy, C₆- bis C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen
- a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht
- 15 z für ganze Zahlen von 0 bis 5
- d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

- Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und 20 Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt 25 Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

- Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethyl- 30 anilinium.

- Die Menge an metalloceniumionenbildenden Verbindungen beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex.

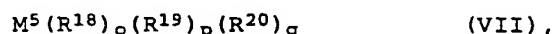
- 35 Das Aluminoxan, vorzugsweise Methylaluminoxan, wird im allgemeinen in einem Überschuss, bezogen auf das Metallocen, verwendet. Hierbei finden bei Verwendung von Zr-Metallocenen Al/Zr-Verhältnisse von 5 : 1 bis 2000 : 1, bevorzugt von 10 : 1 bis 40 1000 : 1, besonders bevorzugt von 25 : 1 bis 300 : 1 Anwendung.

- Die Bedingungen für die Umsetzung des Metallocenkomplexes mit der metalloceniumionenbildenden Verbindung sind unkritisch. Bevorzugt arbeitet man in Lösung, wobei als Lösungsmittel insbesondere 45 Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, verwendet werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß geträgerten Katalysatorsysteme ist bei anorganischen Trägermaterialien eine Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% an Metallocenkomplex, bezogen auf das anorganische Trägermaterial, besonders
5 geeignet.

Die erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsysteme können in einer Aktivierungsstufe mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (VII) umgesetzt werden. Diese Aktivierung kann zu
10 einem beliebigen Zeitpunkt, d.h. vor, bei oder nach der Dosierung der erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsysteme in den Reaktor, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Aktivierung nach der Dosierung in den Reaktor.

15 Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (VII),



in der

20

M^5 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

25 R^{18}

Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

30 R^{18} und R^{20}

Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

35 o

eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

35

p und q

ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $o+p+q$ der Wertigkeit von M^5 entspricht,

40

sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, in denen

M^5

Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

45 R^{18} bis R^{20} für C_1 - bis C_{10} -Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der allgemeinen Formel (VII) sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium und Tri-n-hexyl-aluminium.

- 5 Als Aktivatoren für die erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatoren eignen sich neben insbesondere MAO, Boraten und Boranen auch die in DE-A-19733017 beschriebenen geträgerten Bor-Aluminium-Sauerstoff-Verbindungen. Besonders bevorzugt ist ein Umsetzungsprodukt aus Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure und Trimethylaluminium
10 auf Kieselgel wie in WO 99 40 129 beschrieben.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsysteme lassen sich Polyolefine, insbesondere Polymerisate von Alk-1-enen herstellen. Darunter werden Homo- und Copolymerisate von C₃- bis
15 C₁₀-Alk-1-enen verstanden, wobei als Monomere vorzugsweise Propylen, But-1-en, Pent-1-en und Hex-1-en verwendet werden. Die Copolymerisate können als Comonomer auch Ethylen enthalten.

Aber auch Cycloolefine oder höhere Alk-1-ene lassen sich als
20 Monomere zur Homo- oder Copolymerisation einsetzen.

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, bei einer Temperatur von -60 bis
25 200°C, vorzugsweise -20 bis 120, insbesondere -20 bis 80°C, durchgeführt. Der Druck beträgt im allgemeinen 0,5 bis 60 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 60 bar.

30 Dabei wird die Metallocenverbindung im allgemeinen in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10⁻³ bis 10⁻⁷, vorzugsweise 10⁻⁴ bis 10⁻⁶ Mol Übergangsmetall pro Liter Lösemittel bzw. pro Liter Reaktorvolumen angewendet.

35 Die Polymerisation wird im allgemeinen in einem für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchlichen inerten Lösemittel durchgeführt, beispielsweise in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan. Weiterhin kann eine Benzol- bzw. hydrierte Dieselölfraction, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden ist,
40 benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird das zu polymerisierende Monomere als Lösemittel oder Suspensionsmittel eingesetzt. Die Molmasse des Polymerisats kann in bekannter Weise
45 geregelt werden; vorzugsweise wird dazu Wasserstoff verwendet. Die Dauer der Polymerisation kann in weiten Grenzen variiert werden, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem

einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

- Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme
5 für die Herstellung von Polypropylenen und Propylencopolymeren mit bimodaler und multimodaler Molekularmassenerteilung. Darüberhinaus können hinsichtlich einer bestimmten Träger-Metallocen-Kombination optimierte Katalysatoren eingesetzt werden.

10 Beispiele

Herstellung der geträgerten Katalysatorsysteme

Beispiel 1

- 15 100 g SiO₂ (SYLOPOL®332 der Fa. Grace; BET-Oberfläche: 320 m²/g, Porenvolumen: 1,75 ml/g; 12 Stunden bei 200°C getrocknet) wurden in 1 l trockenem Heptan suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 140 ml einer 2-molaren Lösung von Aluminium-tri-iso-butyl in
20 Heptan innerhalb von 30 Minuten zugetropft, wobei die Temperatur auf 35°C anstieg. Anschließend wurde über Nacht gerührt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Pentan gewaschen. Dann wurde im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
- 25 0,5 mmol Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid und 0,5 mmol N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat wurden in 50 ml absolutem Toluol bei 80°C gelöst. Hierzu wurden 5 g des wie oben vorbehandelten SiO₂ gegeben und die so erhaltene Dispersion 30 Minuten bei 80°C gerührt. Danach wurde
30 das Lösungsmittel bei 10 mbar abgezogen und der feste Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet, bis ein gut rieselfähiges Pulver zurückblieb (Katalysator 1).

Beispiel 2

- 35 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch als Metallocenkomplex Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid eingesetzt wurde (Katalysator 2).

40 Beispiel 3

- 50 g SiO₂ (ES. 70 der Fa. Crosfield; 7 Stunden bei 110°C im Vakuum getrocknet) wurden in 500 ml trockenem Heptan suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 70 ml einer 2-molaren Lösung von Aluminium-
45 tri-iso-butyl in Heptan innerhalb von 30 Minuten zugetropft, wobei die Temperatur auf 35°C anstieg. Anschließend wurde über Nacht

gerührt, der Feststoff abfiltriert und mit Heptan gewaschen. Dann wurde im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

- 0,5 mmol Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)zirkonium-
5 dichlorid und 0,5 mmol N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluor-
phenyl)borat wurden in 50 ml absolutem Toluol bei 80°C gelöst.
Hierzu wurden jeweils 5 g des wie vorstehend erhaltenen Materials
gegeben und die so erhaltene Dispersion 30 Minuten bei 80°C ge-
rührt. Danach wurde das Lösungsmittel bei 10 mbar abgezogen und
10 der feste Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet, bis ein gut
rieselfähiges Pulver zurückblieb (Katalysator 3).

Beispiel 4

- 15 1 kg sprühgetrocknetes Kieselgel (SYLOPOL® 948 der Fa. Grace)
(mittlerer Teilchendurchmesser: 50 µm, BET-Oberfläche nach DIN
66131: 280 - 355 m²/g, Porenvolumen 1,55 ml/g, 8 h bei 180°C/1
mbar ausgeheizt) wurde unter N₂-Atmosphäre in 5 l Toluol suspen-
diert. Bei einer Temperatur von 20°C wurden 7,75 l 1,53-molare
20 toluolische MAO-Lösung (Fa. Witco) über einen Zeitraum von 2 h
zugegeben. Dann wurde 7 h nachgerührt, filtriert und der Filter-
kuchen zweimal mit je 2,5 l Toluol gewaschen. Nach Trocknung im
Vakuum wurden 1,37 kg chemisch getrockneter Vorstufe erhalten.
- 25 In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: 10 cm) wurden
100 g dieser Vorstufe vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden
2,88 g (5 mmol) rac-Dimethylsilylbis(2-methylbenz[e]-indenylzir-
kondichlorid in 240 ml 1,53-molarer MAO-Lösung gelöst (Fa. Witco)
und 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde die vorgelegte Vor-
30 stufe vorsichtig mit der Metallocenlösung überschichtet. Diese
Lösung ließ man durch die als Filterkuchen wirkende Vorstufe hin-
durch ablaufen. Das zunächst farblose Filtrat färbte sich im wei-
teren Verlauf rot.
- 35 Man ließ noch einen Tag unter Lichtausschluß stehen und presste
mit N₂ ab. Es wurde noch viermal mit jeweils 200 ml Pentan unter
Aufrühren gewaschen und dann im N₂-Strom getrocknet. Ausbeute:
114 g Katalysator 4.
- 40 Die geträgerten Katalysatoren der Beispiele 1 bis 4 wurden wie
folgt unter Stickstoff gemischt und in Polymerisationen einge-
setzt. In einem Rührgefäß wurden 100 g Katalysator 1 und 100 g
Katalysator 2 (bzw. Katalysator 3 und 4) unter N₂-Atmosphäre unter
langsamem Rühren 30 Minuten lang gemischt, bis optisch keine An-
45 reicherungen eines Katalysators mehr zu erkennen waren. Dieser

Katalysator konnte sofort für die Polymerisation eingesetzt werden.

Statt durch Verwendung eines mechanischen Rührers konnte das Mischen auch durch Durchleiten eines Inertgas-Stromes erfolgen.

Katalysatorsystem A: 50 Gew.-% Katalysator 1
50 Gew.-% Katalysator 2

10 Katalysatorsystem B: 50 Gew.-% Katalysator 3
50 Gew.-% Katalysator 4

Polymerisationen

15 Die Katalysatorsysteme A und B wurden wie folgt in Polymerisationsreaktionen eingesetzt.

Herstellung von Polypropylen (Masse-Polymerisation)

20 In einem mit Stickstoff gespülten 10-Liter-Stahlautoklav wurden 7 l flüssiges Propen bei Raumtemperatur vorgelegt. Über eine Schleuse wurden 10 mmol Tri-iso-butyl-aluminium (als 2-molare Lösung in Heptan) zugegeben. Nach 5minütigem Rühren wurden ebenfalls über die Schleuse 300 mg der Katalysatorsysteme A oder B
25 zugegeben und der Autoklav auf 65°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde über einen Zeitraum von 90 Minuten durchgeführt. Man erhielt 2,5 kg isotaktisches Polypropylen mit den folgenden Eigenschaften, wobei die Schmelzpunkte mittels Differential Scanning Colorimetry (DSC) und die Molmassen M_w mittels Gelpermeations-
30 chromatographie (GPC) bestimmt wurden.

Katalysatorsystem A:

Schmelzpunkte bei 147 und 156°C

35 Molmassen M_w : 181,400 und 625,400

Katalysatorsystem B

Schmelzpunkte bei 144 und 156°C

Molmassen M_w : 250,000 und 625,000

40

45

Patentansprüche

1. Geträgerte Katalysatorsysteme, enthaltend

5

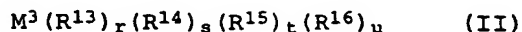
A) anorganische oder organische Trägerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 1000 μm ,

10

B) mindestens zwei Metallocenkomplexe, und

C) mindestens eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (II)

15



in der

20

M^3 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

R^{13} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

25

R^{14} bis R^{16} Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxy oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

30

r eine ganze Zahl von 1 bis 4

und

35

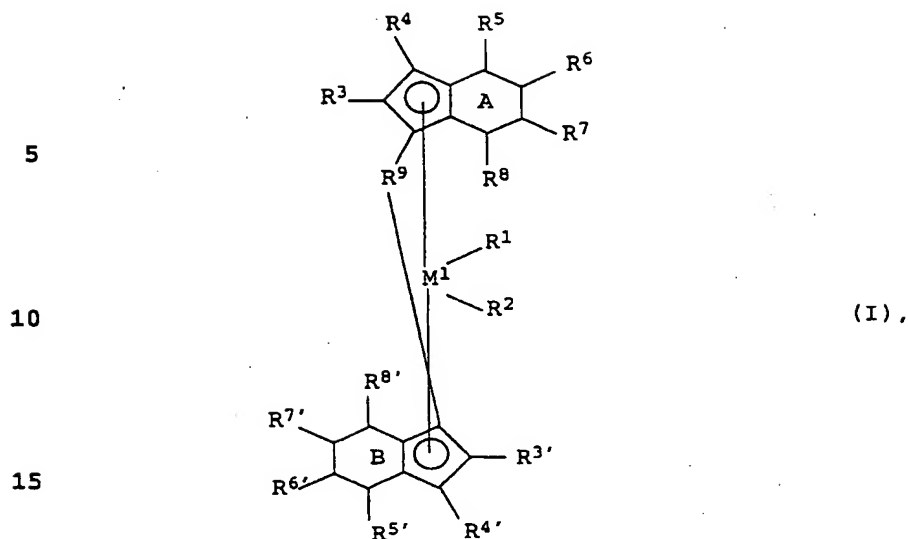
s , t und u ganze Zahlen von 0 bis 3 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t+u$ der Wertigkeit von M^3 entspricht,

wobei auf die einzelnen Trägerteilchen jeweils nur ein Metallocenkomplex aufgebracht ist.

40

2. Geträgerte Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallocenkomplexe B) solche der allgemeinen Formel (I),

45



20 worin

M^1 ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

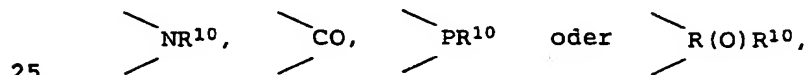
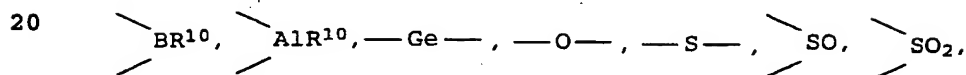
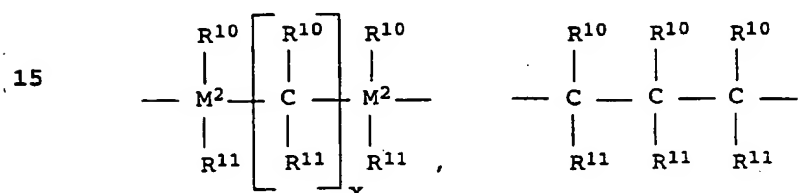
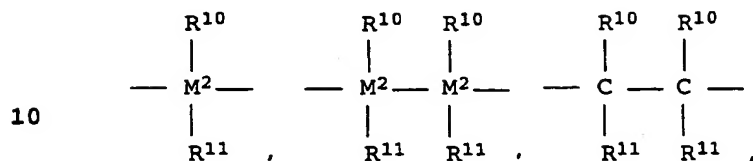
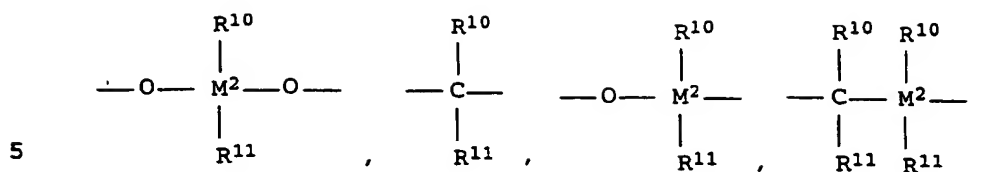
25 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR^{12}_2 -Gruppe, wobei R^{12} eine C_1 - bis C_2 -Alkylgruppe oder C_6 - bis C_{14} -Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

30 R^3 bis R^8 und $R^{3'}$ bis $R^{8'}$ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom eine C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffgruppe, die linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, bedeuten, oder benachbarte Reste R^4 bis R^8 und/oder $R^{4'}$ bis $R^{8'}$ mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

35 R^9

40

45



bedeutet,
wobei

30

R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten oder R^{10} und R^{11} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und x eine ganze Zahl von Null bis 18 ist,

35

M^2 Silizium, Germanium oder Zinn ist, und die Ringe A und B gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt sind,

40

verwendet.

3. Geträgerte Katalysatorsysteme nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallocenkomplexe B) solche verwendet, in welchen die Liganden Indenyl- oder Tetrahydro-

45

indenyllderivate sind und wobei R^3 , R^5 , $R^{3'}$ und $R^{5'}$ nicht Wasserstoff bedeuten.

4. Geträgerte Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 3,
5 dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallocenkomplexe B) solche verwendet, in welchen die Liganden Indenyl- oder Tetrahydroindenyllderivate sind und wobei R^3 , $R^{3'}$ nicht Wasserstoff und R^5 , $R^{5'}$ eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, C_7 - C_{10} -Arylalkylgruppe, C_7 - bis C_{40} -Alkylarylgruppe oder C_8 - C_{40} -Alkenylarylgruppe bedeuten.
- 10 5. Geträgerte Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (II) M^3 für Aluminium, die Reste R^{13} bis R^{16} für C_1 - bis C_{10} -Alkyl und u für Null stehen.
- 15 6. Geträgerte Katalysatorsysteme nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als metalloceniumionenbildende Verbindung eine Koordinationskomplexverbindung ausgewählt aus der Gruppe der starken, neutralen Lewissäuren, der ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen, der ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und Aluminoxane eingesetzt wird.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung von Poly-1-alkenen mit bimodaler oder multimodaler Molekulargewichtsverteilung, bei dem Propylen und/oder von Propylen verschiedene 1-Alkene in der Gasphase, in Suspension oder Masse in Gegenwart des Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 6 polymerisiert werden.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung von geträgerten Katalysatorsystemen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei geträgerte Metallocenkatalysatoren getrennt, durch Trägerung jeweils eines Metallocens auf einem Trägermaterial, hergestellt und anschließend gemischt werden.
- 30 35 40 45

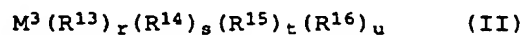
Geträgerte Katalysatorsysteme und Verfahren zur Herstellung von Polyäthenen mit bimodaler oder multimodaler Molekularmassenverteilung

5

Zusammenfassung

Geträgerte Katalysatorsysteme, enthaltend

- 10 A) anorganische oder organische Trägerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 1000 µm,
B) mindestens zwei Metallocenkomplexe, und
15 C) mindestens eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (II)



in der

20

M³ ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

25

R¹³ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

30

R¹⁴ bis R¹⁶ Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxy oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

r eine ganze Zahl von 1 bis 4

35 und

s, t und u ganze Zahlen von 0 bis 3 bedeuten, wobei die Summe r+s+t+u der Wertigkeit von M³ entspricht,

40 wobei auf die einzelnen Trägerteilchen jeweils nur ein Metallocenkomplex aufgebracht ist.

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 00/07886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F4/645 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 619 325 A (FINA RESEARCH) 12 October 1994 (1994-10-12)	1-3,5-8
A	page 4, line 33 - line 34; examples 1-3; table 1	4
X	WO 99 31147 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 24 June 1999 (1999-06-24)	1,7,8
A	page 27; examples 5,6; table 1	2-6
X	EP 0 705 851 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 10 April 1996 (1996-04-10)	1,7,8
A	example VI	2-6,8
A	WO 95 15216 A (BOREALIS HOLDING AS ;SORMUNEN PEKKA (DK); HOKKANEN HARRI (FI); KNU) 8 June 1995 (1995-06-08)	1-8
	page 23; table 8	
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2001

Date of mailing of the international search report

31.01.2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Parry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No
PCT/EP 00/07886

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>WO 99 60032 A (UNIVATION TECHNOLOGIES LLC) 25 November 1999 (1999-11-25) examples 9A,9B -----</p>	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati Application No
PCT/EP 00/07886

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0619325 A	12-10-1994	US 5719241 A CA 2120813 A HU 67821 A JP 6322014 A	17-02-1998 08-10-1994 29-05-1995 22-11-1994
WO 9931147 A	24-06-1999	US 6069213 A AU 1726699 A EP 1040134 A	30-05-2000 05-07-1999 04-10-2000
EP 0705851 A	10-04-1996	US 5594078 A AU 677128 B AU 3037195 A BG 99794 A BR 9504008 A CA 2153520 A CN 1123287 A,B CZ 9502351 A FI 953456 A HU 72277 A JP 8100018 A NO 952835 A PL 310392 A SG 54082 A SK 112495 A US 5534473 A ZA 9507695 A	14-01-1997 10-04-1997 04-04-1996 28-06-1996 24-09-1996 14-03-1996 29-05-1996 17-04-1996 14-03-1996 29-04-1996 16-04-1996 14-03-1996 18-03-1996 16-11-1998 03-04-1996 09-07-1996 15-04-1996
WO 9515216 A	08-06-1995	FI 935417 A AU 693831 B AU 1111195 A CN 1142788 A DE 69423237 D DE 69423237 T EP 0731729 A JP 9505848 T US 6143844 A US 5767032 A	04-06-1995 09-07-1998 19-06-1995 12-02-1997 06-04-2000 24-08-2000 18-09-1996 10-06-1997 07-11-2000 16-06-1998
WO 9960032 A	25-11-1999	AU 3983599 A	06-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat' es Aktenzeichen

PCT/EP 00/07886

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F4/645 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 619 325 A (FINA RESEARCH) 12. Oktober 1994 (1994-10-12)	1-3,5-8
A	Seite 4, Zeile 33 - Zeile 34; Beispiele 1-3; Tabelle 1	4
X	WO 99 31147 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 24. Juni 1999 (1999-06-24)	1,7,8
A	Seite 27; Beispiele 5,6; Tabelle 1	2-6
X	EP 0 705 851 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 10. April 1996 (1996-04-10)	1,7,8
A	Beispiel VI	2-6,8
A	WO 95 15216 A (BOREALIS HOLDING AS ;SORMUNEN PEKKA (DK); HOKKANEN HARRI (FI); KNU) 8. Juni 1995 (1995-06-08)	1-8
	Seite 23; Tabelle 8	

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31. 01. 2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Parry, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen

PCT/EP 00/07886

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	<p>WO 99 60032 A (UNIVATION TECHNOLOGIES LLC) 25. November 1999 (1999-11-25) Beispiele 9A,9B -----</p>	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 00/07886

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0619325 A	12-10-1994	US 5719241 A CA 2120813 A HU 67821 A JP 6322014 A	17-02-1998 08-10-1994 29-05-1995 22-11-1994
WO 9931147 A	24-06-1999	US 6069213 A AU 1726699 A EP 1040134 A	30-05-2000 05-07-1999 04-10-2000
EP 0705851 A	10-04-1996	US 5594078 A AU 677128 B AU 3037195 A BG 99794 A BR 9504008 A CA 2153520 A CN 1123287 A,B CZ 9502351 A FI 953456 A HU 72277 A JP 8100018 A NO 952835 A PL 310392 A SG 54082 A SK 112495 A US 5534473 A ZA 9507695 A	14-01-1997 10-04-1997 04-04-1996 28-06-1996 24-09-1996 14-03-1996 29-05-1996 17-04-1996 14-03-1996 29-04-1996 16-04-1996 14-03-1996 18-03-1996 16-11-1998 03-04-1996 09-07-1996 15-04-1996
WO 9515216 A	08-06-1995	FI 935417 A AU 693831 B AU 1111195 A CN 1142788 A DE 69423237 D DE 69423237 T EP 0731729 A JP 9505848 T US 6143844 A US 5767032 A	04-06-1995 09-07-1998 19-06-1995 12-02-1997 06-04-2000 24-08-2000 18-09-1996 10-06-1997 07-11-2000 16-06-1998
WO 9960032 A	25-11-1999	AU 3983599 A	06-12-1999

WO0114429 A1

**SUPPORTED CATALYST SYSTEMS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND METHOD
FOR PRODUCING POLY-1 ALKENES WITH BIMODAL OR MULTIMODAL MOLECULAR WEIGHT
DISTRIBUTION**

TARGOR GMBH

Inventor(s):SÜLING, Carsten ;SUHM, Jürgen ;WULFF-DÖRING, Joachim ;FISCHER, David ;STRICKER,
Florian

Application No. EP0007886 EP, **Filed** 20000812, **A1 Published** 20010301

Abstract: The invention relates to supported catalyst systems that contain A) inorganic or organic carrier particles with an average particle diameter in the range of from 1 to 1000 μm , B) at least two metallocene complexes, and C) at least one metal compound of the general formula (II) $\text{M}^3 (\text{R}^{13})_r (\text{R}^{14})_s (\text{R}^{15})_t (\text{R}^{16})_u$ wherein M^3 represents an alkali metal or alkaline earth metal or a metal of main group III or IV of the periodic system, R^{13} is hydrogen, C^1 - C^{10} alkyl, C^6 - C^{15} aryl, alkylaryl or arylalkyl with 1 to 10 C atoms each in the alkyl group and 6 to 20 C atoms in the aryl group, R^{14} to R^{16} represent hydrogen, halogen, C^1 - C^{10} alkyl, C^6 - C^{15} aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxy or dialkylamino with 1 to 10 C atoms each in the alkyl group and 6 to 20 C atoms in the aryl group, r is an integer of 1 to 4, and s , t and u are integers from 0 to 3, the sum $r+s+t+u$ corresponding to the valence of M^3 , and with only one metallocene complex each being applied on the individual carrier particles.

Int'l Class: C08F004645; C08F01000

Priority: DE 19940151 19990824

Designated States: JP US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Patents Cited:

EP0619325 (X) [0]

WO9931147 (X) [0]

EP0705851 (X) [0]

WO9515216 (A) [0]

WO9960032 (XP) [0]

Patents Citing this One: No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.

Agent(s):STARK, Vera